BUNDE REPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 0 2 OCT 2003

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 32 379.8

Anmeldetag:

17. Juli 2002

Anmelder/Inhaber:

GAIA AKKUMULATORENWERKE GmbH,

Nordhausen/DE

Bezeichnung:

Elektrisch leitfähiger Haftvermittler

IPC:

C 08 L, C 08 K, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. Juli 2003

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

n Auffilag

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b) BEST AVAILABLE COPY



A 9161 03/00 EDV-L TBK-Patent POB 20 19 18 80019 München

٦

Patentanwälte

Patentanwälte
Dipl.-Ing. Harro Tiedtke
Dipl.-Ing. Reinhard Kinne
Dipl.-Ing. Hans-Bernd Pellmann
Dipl.-Ing. Klaus Grams
Dipl.-Ing. Aurel Vollnhals
Dipl.-Ing. Thomas J.A. Leson
Dipl.-Ing. Thomas J.A. Leson
Dipl.-Ing. Matthias Grill
Dipl.-Ing. Matthias Grill
Dipl.-Ing. Alexander Kühn
Dipl.-Ing. Rainer Böckelen
Dipl.-Ing. Stefan Klingele
Dipl.-Chem. Stefan Bühling
Dipl.-Ing. Ronald Roth

17. Juli 2002 DE 34448

GAIA AKKUMULATORENWERKE GmbH 99734 Nordhausen / Deutschland

"ELEKTRISCH LEITFÄHIGER HAFTVERMITTLER"

Die Erfindung betrifft einen elektrisch leitfähigen Haftvermittler insbesondere für Stromkollektoren, eine einen solchen Haftvermittler umfassende Elektrode und Sekundärbatterie, und weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Elektrode. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf einen Haftvermittler für Elektroden in Lithium-Batterien, einschließlich in Lithium-Polymer-Batterien.

Bei der Herstellung von Lithium-Batterien besteht das Problem in der Herstellung der leistungsbestimmenden Elektroden sowohl der Anode wie auch der Kathode. Die Elektroden sind elektrisch leitfähige Materialien auf Basis von elektrisch leitfähigen Polymeren und/oder Metallfolien (Stromkollektor), die mit aktiven Anoden- bzw. Kathodenmassen beaufschlagt sind. Besondere Probleme hierbei bereiten Stromkollektormaterialien aus Kupfer und Aluminium.



Der Haftvermittler soll die Haftung der aktiven Anodenbzw. Kathodenmasse auf den jeweiligen Stromkollektoren garantieren, d.h. ein Ablösen während der Batteriefertigung und auch während des Batteriebetriebs, d.h. dem Zyklisieren (Beladen/Entladen) mit mehr als 500 Zyklen, darf nicht erfolgen.

Zur Lösung des Problems wurden im Stand der Technik Elektroden mit Metalloxiden (SnO₂, In-Oxid) (US-A-5,616,437) vorgeschlagen.

Ferner sind Polymerbindemittel auf Basis von Polyacrylsäure in US-A-5,441,830, US-A-5,464,707, US-A-5,824,120,

gegebenenfalls mit leitfähigen Zusätzen (US-A-5,463,179) offenbart.

Die US-A-5,441,830 und US-A-5,464,707 beschreiben die Herstellung von Haftvermittlern für leitfähige Kunststofffolien, die als Stromkollektoren eingesetzt werden sollen. Hierbei werden Monomere mit einem Leitzusatz versehen, auf die Folien geschichtet und durch Elektronenstrahlen polymerisiert. Als Monomere werden Acrylsäure, Chloracrylsäure, Bromacrylsäure oder Vinylsulfonsäure verwendet. Es wird auch Polyacrylsäure einzeln oder im Gemisch mit Polyethylenoxid als Polymerbinder für den Haftvermittler eingesetzt.

Das Verwenden von Haftvermittlern auf Basis von Polyolefinen, Polyvinylethern, Polystyrol oder Kautschuken auf Basis von SBR (Styrol-Butadien-Rubber) ist Gegenstand der US-A-5,542,163 und US-A-5,798,190 (entsprechend der EP 0 397 523 B1). Im Allgemeinen wird das Vorliegen von Carboxylgruppen oder funktionellen Gruppen (durch Copolymerisation mit Acrylsäure oder Vinylacetat) als vorteilhaft beschrieben. Gemäss US-A-5,542,163 werden die Haftvermittler in elektrofotografischen Tonern eingesetzt. Gemäss US-A-5,798,190 ist vor Aufbringen des Haftvermittlers ein Aufrauen der Oberfläche durch Ätzen mit HF/HNO3 notwendig.

Die DE 198 43 131 A1 betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für ein auf Lithium basierendes Sekundärelement, das durch Vermischen eines Aktivmaterials, eines Leitzusatzes, eines Bindemittels und eines Weichmachers erhalten wird., Als Bindemittel dient epoxidiertes Sojabohnenöl oder Dibutylphthalat. Alle bisher beschriebenen Haftvermittler zeigen jedoch bei der Haftung von aktiven Anodenmassen auf Basis von interkalationsfähigen Kohlenstoffen bzw. von aktiven Kathodenmassen auf Basis von Übergangsmetalloxiden mit interkaliertem Li bei der Haftung auf Kupfer- bzw. vor allem Aluminium-Stromkollektoren gravierende Nachteile.

Die Haftung ist entweder gar nicht gegeben oder aber so unzureichend, dass beim Entlade-/Belade-Prozeß der Batterie schon nach wenigen Zyklen ein deutliches Versagensverhalten auftritt und das System nicht markttauglich ist.

Somit ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Haftung von aktiven Elektrodenmassen auf herkömmlichen Stromkollektoren und insbesondere Kupfer- oder Aluminium-Stromkollektoren zu verbessern. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Elektroden und Sekundärbatterien bereitzustellen, deren aktive Elektrodenmassen auf herkömmlichen Stromkollektoren und insbesondere Kupfer- oder Aluminium-Stromkollektoren eine verbesserte Haftung aufweisen.

Diese Aufgabe kann durch einen Haftvermittler gemäß Anspruch 1, sowie durch eine verbesserte Elektrode und Sekundärbatterie gemäß den Ansprüchen 13 beziehungsweise 25, und ein neues Herstellungsverfahren für verbesserte Elektroden gemäß Anspruch 27 gelöst werden.

Weitere Gesichtspunkte, Vorteile und Effekte der vorliegenden Erfindung werden durch bevorzugte Ausführungsformen der Haftvermittler, Elektroden, Sekundärbatterien beziehungsweise durch bevorzugte Herstellungsverfahren für Elektroden gemäß den abhängigen Patentansprüche gelöst.

Im folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Haftvermittler, Elektroden und Sekundärbatterien, sowie des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens für Elektroden beschrieben.

Der erfindungsgemäße elektrisch leitfähige Haftvermittler umfasst ein wässrig dispergiertes Fluorpolymeres und ein Amin- oder Ammoniumsalz einer Perfluorcarbonsäure. Das eingesetzte Fluorpolymere ist vorzugsweise gegenüber den Prozessen und den Reaktionen an einer Elektrode und in einem Batteriesystem inert.

Geeignet sind Fluorpolymere, entsprechend der Literatur Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A II, S. 394 - 429, 1997, Verlag VCH, Weinheim, die wässrig dispergiert vorliegen. Die eingesetzten Fluorpolymere können bevorzugt, aber nicht abschließend aus der aus Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP) und Vinylidenfluorid (VDF) bestehenden Gruppe ausgewählt sein. Es ist ferner bevorzugt Terpolymere aus einem oder mehreren dieser oder auch anderer Fluorpolymere einzusetzen. Unter anderem kann es sich gegebenenfalls um Fluorelastomere, und insbesondere um Elastomere auf Basis der vorstehenden Polymeren handeln.

Das Fluorpolymere liegt in dem erfindungsgemäßen Haftvermittler bevorzugt mit einem Amin- oder Ammoniumsalz einer Perfluorcarbonsäure in Wasser dispergiert vor. Geeignete Perfluorcarbonsäuren können aus Mono- oder Dicarbonsäuren ausgewählt sein, die vorzugsweise mehr als 6 C-Atome besitzen. Für die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe kann beispielsweise ein aus der aus RNH2, H2NR-NH2 und R-(NH2)3 bestehenden Gruppe ausgewähltes Amin einer Perfluorcarbonsäure in der wässrigen Dispersion eingesetzt

werden, wobei R bevorzugt für Alkyl, Aryl oder Cycloalkyl steht.

Gegebenenfalls kann zur Dispersionsverbesserung zusätzlich ein Dispergator zu der wässrigen Dispersion des Fluorpolymeren hinzugegeben werden. Ein Beispiel eines solchen Dispergators ist ein Copolymerisat auf Basis von Vinylpyrrolidon/(Meth)acrylsäure, das wahlweise als Ammoniumsalz wässrig zur Anwendung kommt.

Die erfindungsgemäßen Haftvermittler werden gegebenenfalls mit einem zusätzlichem leitfähigen Material versetzt, um die Kontaktleitfähigkeit noch zu steigern. Solche zusätzlich eingesetzten leitfähigen Materialien können aus der aus Ruß, Graphit und leitfähigen organischen Materialien, wie zum Beispiel elektrisch leitfähigen Polymeren, bestehenden Gruppe ausgewählt werden.

Weiterhin können auch noch zusätzliche Additive, wie MgO, Al_2O_3 , B_2O_3 , H_3BO_3 und ähnliche üblicherweise verwendete Additive in den wässrigen Haftvermittler-Dispersionen dispergiert werden. Diese zugesetzten Additive können unter anderem zur weiteren Verbesserung der Kontaktierung dienen.

Die wässrige Haftvermittler-Dispersion kann beispielsweise etwa 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 20 Gew.-% Polymere enthalten. Weiterhin liegen die Anteile der elektrisch leitfähigen Zusätze wie Ruß, Graphit, Polyanilin, Polypyrrol oder ähnlichem, falls diese der Haftvermittler-Dispersion zugesetzt sind, bei etwa 2 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise bei etwa 4 bis 20 Gew.-% und insbesondere bei etwa 5 bis 15 Gew.-%.

Falls MgO als Additiv eingesetzt wird, liegen Anteile hiervon bevorzugt bei etwa 0,5 - 5 Gew.-%.





Als nächstes werden die bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Elektrode erläutert. Der grundsätzliche Aufbau einer Elektrode umfasst einen Stromkollektor, einen darauf aufgebrachten Haftvermittler und eine über den Haftvermittler mit dem Stromkollektor fest verbundene aktive Elektrodenmasse. Erfindungsgemäß wird hierfür ein erfindungsgemäßer Haftvermittler eingesetzt wie er vorstehend im Detail beschrieben worden ist.

Die in der erfindungsgemäßen Elektrode eingesetzten Stromkollektoren können jegliche aus dem Stand der Technik bekannten Stromkollektoren umfassen. Vorzugsweise sind die Stromkollektoren in Form von Folien, Fasern, Vliesen oder Netzen ausgebildet. Weiterhin können sie verschiedene Oberflächenstrukturen aufweisen, in denen sie jedoch nicht beschränkt sind. Bevorzugt weisen die Stromkollektoren eine glatte, raue oder perforierte Oberfläche auf.

Die Stromkollektoren können aus den folgenden Materialien bestehen:

- a) aus elektrisch leitfähigen Polymeren, z.B. Polypyrrol, Polyanilin, Polythiophen oder ähnlichem oder
- b) aus gefüllten Kunststoffen, die durch das Füllgut wie etwa Ruß, Graphit, Metallpulver und Whisker elektrisch leitfähig ausgestaltet sind, oder
- c) aus Metallen, wie z.B. Silber, Kupfer, Zinn, Aluminium, Titan, Chrom oder Nickel.

Jedoch können die Metalle in speziellen Ausführungsformen auch als Überzug auf Kunststofffolien oder anderen Werkstoffen vorliegen.

Die mittels des Haftvermittlers fest mit dem Stromkollektor verbundene aktive Elektrodenmasse kann entweder eine aktive Anoden- oder Kathodenmasse sein. Die aktiven Anoden- bzw. Kathodenmassen mit den Stromkollektoren, auf die sie aufgebracht werden, bilden die Elektroden, d.h. die Anoden beziehungsweise Kathoden von beispielsweise einer Sekundärbatterie und insbesondere einer Lithium-Batterie oder einer Lithium-Polymer-Batterie.

Als aktive Elektrodenmasse für die Kathode kommen beispielsweise Übergangsmetalloxide wie Co^{III}-Oxid, Ni^{II}-Oxid, Mn^{IV}-Oxid, Wolframat, Molybdat, Titanat, Fe^{III}-Phosphat, Ferrat oder Chromat zur Anwendung. Bevorzugt liegen diese jeweils in einer Li-haltigen Form, z.B. als LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄ usw., vor. Dies gilt insbesondere dann, falls die aktive Kathodenmasse in einer Elektrode für Lithium-Batterien eingesetzt wird.

Als aktive Elektrodenmassen für die Anode kommen beispielsweise Graphit, andere Kohlenstoffmodifikationen, Ruß oder auch Fasern wie etwa Kohlefasern zur Anwendung. Auch hier ist jeweils die interkalationsfähige Form, bei Einsatz in Elektroden für Lithium-Batterien insbesondere für Lithium, bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform bildet eine weitere wichtige Komponente der Anoden- bzw. Kathodenmasse der erfindungsgemäße Haftvermittler, der hier vermischt mit dieser vorliegt. Somit kann der Haftvermittler die Haftung der Elektrodenmasse auf dem Stromkollektor bewirken, ohne dass ein zusätzlicher Haftvermittler als eine extra Schicht auf den Stromkollektor aufgebracht werden braucht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der erfindungsgemäße Haftvermittler auf dem Stromkollektor als Film aufgebracht, bevor die aktive Elektrodenmasse aufgetragen wird, und danach erfolgt eine Trocknung. Eine derart ausgestaltete erfindungsgemäße Elektrode weist somit eine mehrschichtige Elektrodenstruktur auf, umfassend eine Stromkollektorschicht, eine Haftvermittlerschicht und eine Schicht der aktiven Elektrodenmasse.



Weitere Details und Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Elektrode werden aus den Beispielen ersichtlich.

Die Haftung bzw. die Bindung der aktiven Elektrodenmassen, wie etwa der Übergangsmetalloxide bzw. der Kohlenstoffe, soll folgende Bedingungen erfüllen:

- eine Haftung auf dem Stromkollektor, die auch über längere Zyklisierungen (vorzugsweise > 200 Zyklen, insbesondere > 500 Zyklen) stabil ist, d.h. keine Ablösung zeigt; und

 so stabil ist, dass auch mechanische Belastungen wie Knicken oder Pressdruck nicht zu Rissen, Ablösungen oder Verschiebungen vom Stromkollektor führen.

Ein weiterer Gesichtspunkt der vorliegenden Erfindung ist eine Sekundärbatterie, umfassend wenigstens eine Anode und eine Kathode, und wenigstens einen Separator, wobei wenigstens eine Elektrode der Sekundärbatterie eine erfindungsgemäß ausgestaltete Elektrode gemäß vorstehender Beschreibung ist.

Die erfindungsgemäße Sekundärbatterie kann durch geeignete Auswahl der aktiven Anoden- beziehungsweise Kathodenmasse sowie durch geeignete Auswahl des Separators bevorzugt als eine Lithium- oder Lithium-Polymer-Batterie ausgestaltet sein. Der Separator kann als Festpolymer-Elektrolytmasse mit zusätzlichen Komponenten ausgestaltet sein.

Erfindungsgemäß kann die Elektrode gemäß der Erfindung oder die in der erfindungsgemäßen Sekundärbatterie eingesetzte Elektrode, durch ein Verfahren hergestellt werden, das die folgenden Schritte umfasst:

Bereitstellen einer wässrigen Dispersion eines erfindungsgemäßen Haftvermittlers;

Herstellen einer Mischung der wässrigen Dispersion mit der aktiven Elektrodenmasse;

Aufbringen der Mischung auf eine Oberfläche eines Stromkollektors; und

Trocknen der aufgebrachten Mischung.

Zur Verbesserung der Haftung der aktiven Elektrodenmasse auf dem Stromkollektor kann das Verfahren zusätzlich den Schritt des Entfettens des Stromkollektors vor dem Schritt des Aufbringens der die wässrige Dispersion des Haftvermittlers umfassenden Mischung umfassen.

Weitere erfindungsgemäße Einzelheiten sind aus den Beispielen ersichtlich. Die angegebenen Mengen sind Gewichtsprozent (Gew.-%) beziehungsweise Masseanteile.

Beispiel 1

300 Teile einer 20%igen wässrigen Dispersion mit einem Fluorpolymeren auf Basis von TFE, HFP und VDF (Dyneon THV 120®) mit Perfluoroktansäure-Ammoniumsalz werden mit einer



Mischung von 10 Teilen Ruß (Ensaco), 1 Teil
Polyvinylpyrrolidon/Acrylammoniumsalz (Molgewicht 15 20000) und 10 Teilen Wasser in einem Dispergator vermischt
und als Film auf eine durch Waschen mit Aceton entfettete
Cu-Folie bzw. Al-Folie aufgetragen (Rakelstreichverfahren:
100 nm stark). Die Folien werden im Verlauf von 1 Stunde
auf 150 °C erhitzt und 30 min bei dieser Temperatur
belassen. Anschließend werden die Folien mit dem Film
getestet.

Auf beiden Folien haftet der Film, er ist knick- und kratzfest und lösungsmittelbeständig: N-Methylpyrrolidon (NMP), Toluol, Propylencarbonat, Diethylcarbonat zeigten nach 24 Stunden Einwirkung bei 30 °C keinerlei Effekt: z.B. Auflösung, Wellung oder Unterwandern, d.h. Ablösen von der Folie.

Beispiel 2

10 Teile Ruß (Ensaco) werden mit einer Lösung von 1 Teil Polyvinylpyrrolidon/Methacrylsäure-Ammoniumsalz (Molgewicht 10 bis 15000) und 10 Teilen Wasser in einem Mahlwerk 90 Minuten bei Raumtemperatur intensiv vermahlen und dann unter weiterem Rühren im Verlauf von 1 Stunde mit 200 Teilen einer wässrigen 30%igen Dispersion von Dyneon THV 120® versetzt. Die erhaltene Dispersion wird dann auf die entfettete Oberfläche einer Cu- bzw. Al-Kollektorfolie aufgetragen und getrocknet (entsprechend Beispiel 1). Anschließend werden dann die aktiven Elektrodenmassen aufgetragen. Die Anodenmasse wird auf die Cu-Folie und die Kathodenmasse auf die Al-Folie jeweils in 50 µm Stärke aufgetragen und bei 100 - 110 °C laminiert. Es entsteht ein fester Verbund, der knickfest ist und gewickelt werden kann.

Beispiel 3

Die wässrige Dispersion wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch enthält die Dispersion zusätzlich 2 Gew.-% MgO, bezogen auf den Feststoffanteil.

Nach der analogen Aufarbeitung und Prüfung wurden keine Änderungen gegenüber dem Film aus Beispiel 1 beobachtet. Der Löslichkeitstest ergab, dass bei der Einwirkung von NMP (N-Methylpyrrolidon) auch nach 7 Tagen bei Raumtemperatur kein Auf- oder Ablösungseffekt beobachtet wurde.

Beispiel 4

Die wässrige Dispersion wurde entsprechend Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurden jetzt 5 Teile Ruß und 10 Teile MCMB® (Mesophasen Carbon Micro Beads) eingesetzt. Die Aufarbeitung und Prüfung erfolgte wie in Beispiel 1. Es wurden keine negativen Effekte beobachtet. Auch in diesem Beispiel wies der erfindungsgemäße Haftvermittler eine ähnlich gute Lösungsmittelbeständigkeit und Hafteigenschaft auf.

Zum Entfetten des Stromkollektors wurde ein Tensid (Lit: Surfactants Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A 25 p 747-814 [1994] Verlag VCH Weinheim) beispielsweise auf Basis eines Copolymeren von Vinylpyridin mit Methacrylsäure (2%ig, wässrig) als Waschlösung für ein Tauchbad verwendet (70 °C); Verweilzeit 30 Sek. und anschließender Trocknung in einen Infrarot-Heizstrecke. Als Kollektor wurde eine Al-Folie (10 µm dick) beziehungsweise eine Cu-Folie (8 µm dick) verwendet.

TBK-Patent POB 20 19 18 80019 München

٦

Patentanwälte

Dipl.-Ing. Reinhard Kinne
Dipl.-Ing. Reinhard Kinne
Dipl.-Ing. Hans-Bernd Pellmann
Dipl.-Ing. Klaus Grams
Dipl.-Ing. Aurel Vollnhals
Dipl.-Ing. Thomas J.A. Leson
Dipl.-Ing. Dr. Georgi Chivarov
Dipl.-Ing. Matthias Grill
Dipl.-Ing. Alexander Kühn
Dipl.-Ing. Stefan Klingele
Dipl.-Chem. Stefan Bühling

Dipl.-Ing. Ronald Roth Dipl.-Ing. Jürgen Faller

17. Juli 2002 DE 34448

10

L

5

Patentansprüche



1. Elektrisch leitfähiger Haftvermittler

dadurch gekennzeichnet, dass

- 15 er ein wässrig dispergiertes Fluorpolymeres und ein Aminoder Ammoniumsalz einer Perfluorcarbonsäure umfasst.
 - Haftvermittler gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorpolymere ein Terpolymeres ist.



25

- 3. Haftvermittler gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Fluorpolymere aus der Gruppe, bestehend aus Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP) und Vinylidenfluorid (VDF), ausgewählt ist.
- 4. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Perfluorcarbonsäure eine Mono- oder Dicarbonsäure ist, die mehr als 6 C-Atome besitzt.

- 5. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Amin aus der aus RNH_2 , H_2NR-NH_2 und $R-(NH_2)_3$ bestehenden Gruppe ausgewählt ist, worin R=Alkyl, Aryl, Cycloalkyl.
- 6. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass er einen zusätzlichen Dispergator umfasst.
 - 7. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass er ein Copolymerisat auf Basis von Vinylpyrrolidon/(Meth)acrylsäure enthält, das wahlweise als Ammoniumsalz wässrig zur Anwendung gelangt.
 - 8. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzlich ein leitfähiges Material umfasst.
- 9. Haftvermittler gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das leitfähige Material aus der aus Ruß, Graphit und leitfähigen organischen Materialien bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
 - 10. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Dispersion des . Haftvermittlers einen Polymeranteil von 5 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 30 Gew.-% und insbesondere 5 20 Gew.-% umfasst.

25

11. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Anteile der elektrisch leitfähige Zusätze bei 2 - 30 Gew.-%, vorzugsweise bei 4 - 20 Gew.-% und insbesondere bei etwa 5 - 15 Gew.-% liegen.

- 12. Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass er zusätzliche Additive, ausgewählt aus MgO, Al_2O_3 , B_2O_3 und H_3BO_3 , umfasst.
- 13. Haftvermittler gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Additivanteil bezüglich von gegebenenfalls eingesetztem MgO, Al₂O₃, B₂O₃, H₃BO₃ bei 0,5 5 Gew.-% liegt.
- 10 14. Elektrode, umfassend einen Stromkollektor, einen Haftvermittler und eine aktive Elektrodenmasse,

dadurch gekennzeichnet, dass

5

der Haftvermittler gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 definiert ist.

- 15 15. Elektrode gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Mehrschichtaufbau aufweist.
 - 16. Elektrode gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Elektrodenmasse eine aktive Kathodenmasse darstellt.
- 20 17. Elektrode gemäß Anspruch 16, wobei die aktive Elektrodenmasse ein Übergangsmetalloxid, insbesondere Co^{III}oxid, Ni^{II}oxid, Mn^{IV}oxid, Wolframat, Molybdat, Titanat, Fe^{III}phosphat, Ferrat, Chromat, umfasst.
- 18. Elektrode gemäß Anspruch 17, wobei das25 Übergangsmetalloxid ein Li/Übergangsmetall-Mischoxid ist.

- 19. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 16 bis 18, wobei das Lithium in der aktive Kathodenmasse interkaliert vorliegt.
- 20. Elektrode gemäß Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Elektrodenmasse eine aktive Anodenmasse darstellt.
 - 21. Elektrode gemäß Anspruch 20, wobei die aktive Anodenmasse aus der aus Graphit, Kohlenstoff, Ruß und Fasern bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
 - 22. Elektrode gemäß Anspruch 20 oder 21, wobei die aktive Anodenmasse in einer interkalationsfähigen Form, insbesondere für Lithium, vorliegt.
- 23. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 14 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass der Stromkollektor ein elektrisch
 15 leitfähiges Polymer, ein mit einem elektrisch leitfähigem Material gefüllter Kunststoff oder ein Metall umfasst.
 - 24. Elektrode gemäß einem der Ansprüche 12 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der Stromkollektor in Form von einer Folie, Faser, einem Vlies oder Netz ausgebildet ist.
- 20 25. Sekundärbatterie, umfassend wenigstens eine Anode und eine Kathode, und wenigstens einen Separator,

dadurch gekennzeichnet, dass

wenigstens eine Elektrode gemäß einem der Ansprüche 14 bis 24 definiert ist.



- 26. Sekundärbatterie gemäß Anspruch 25, wobei die Batterie eine Lithium- oder Lithium-Polymer-Batterie ist.
- 27. Verfahren zur Herstellung einer Elektrode, umfassend einen Stromkollektor, einen Haftvermittler und eine aktive5 Elektrodenmasse,

dadurch gekennzeichnet, dass

es die folgenden Schritte umfasst:

Bereitstellen einer wässrigen Dispersion eines Haftvermittlers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12;

Herstellen einer Mischung der wässrigen Dispersion mit der aktiven Elektrodenmasse;

Aufbringen der Mischung auf eine Oberfläche eines Stromkollektors; und

Trocknen der aufgebrachten Mischung.

15 28. Verfahren gemäß Anspruch 27, umfassend zusätzlich den Schritt des Entfettens des Stromkollektors vor dem Schritt des Aufbringens der wässrigen Dispersion des Haftvermittlers.





TBK-Patent POB 20 19 18 80019 München

خيهم

7

Patentanwälte

Dipl.-Ing. Reinhard Kinne
Dipl.-Ing. Hans-Bernd Pellmann
Dipl.-Ing. Klaus Grams
Dipl.-Ing. Aurel Vollnhals
Dipl.-Ing. Thomas J.A. Leson
Dipl.-Ing. Dr. Georgi Chivarov
Dipl.-Ing. Matthias Grill
Dipl.-ing. Alexander Kühn
Dipl.-Ing. Rainer Böckelen
Dipl.-ing. Stefan Kingele

Dipl.-Chem. Stefan Bühling Dipl.-Ing. Ronald Roth Dipl.-Ing. Jürgen Faller

17. Juli 2002 DE 34448

10

15

L

٢

5

Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf einen elektrisch leitfähigen Haftvermittler, eine Elektrode und eine Sekundärbatterie mit einem solchen Haftvermittler, und weiterhin auf ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Elektrode. Der Haftvermittler ist dadurch gekennzeichnet, dass er ein wässrig dispergiertes Fluorpolymeres und ein Aminoder Ammoniumsalz einer Perfluorcarbonsäure umfasst.



 Dresdner Bank
 München München
 Kto. 3939 844
 BLZ 700 800 00

 Deutsche Bank
 München München Kto. 286 1060
 BLZ 700 700 10

 Postbank
 München Kto. 67043 804
 BLZ 700 100 80

 Dal-Ichi-Kangyo Bank
 Düsseldorf Düsseldorf Kto. 8104233007
 BLZ 300 207 00

 Sanwa Bank
 Düsseldorf Kto. 500 047
 BLZ 301 307 00

Telefon: +49 89 544690
Telefax (G3): +49 89 532611
Telefax (G3+G4): +49 89 5329095
E-Mail: postoffice@tbk-patent.de
internet: http://www.tbk-patent.de

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.